Untersuchungen zum Einfluß von Hexanol auf das Leitfähigkeitsverhalten von wässriger Alkylpyridiniumhalogenidlösungen

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde der
HOHEN MEDIZINISCHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT DES SAARLANDES

vorgelegt von

Fritz Peter Lichtenberger

Saarbrücken

1973

1974

Universität des Saarlandes
Fachbereich 3 Theoretische Medizin
Physiologische Chemie

Untersuchungen zum Einfluß von Hexanol auf das Leitfähigkeitsverhalten von wässriger Alkylpyridiniumhalogenidlösungen

I N A U G U R A L D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung der Doktorwürde
der

HOHEN MEDIZINISCHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT DES SAARLANDES

1973

vorgelegt

von

Fritz Peter Lichtenberger
geb. am 12. 4. 1944 in Birkenfeld

Dekan: Prof. Dr. Jutzler
Referenten: Prof. Dr. Ullrich
Prof. Dr. Heckmann

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. April 1974

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG S. 1

1.1 Definition von Seifen S. 1
1.2 Beschreibung von Seifenmizellen S. 1
1.3 Wechselwirkung zwischen Alkohol und Seifenmizellen S. 2
1.4 Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Alkohol und Seifenmizellen durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit des Systems Seife + Alkohol + Wasser S. 3
1.5 Fragestellung der Arbeit S. 3

2. MATERIAL UND METHODIK S. 4

2.1 Präparation der verwendeten Seifen S. 4
2.2 Beschreibung der Meßmethode, die bei den Leitfähigkeitsmessungen zur Anwendung kam S. 4

3. EIGENE ERGEBNISSE S. 6

3.1 Leitfähigkeitsmessungen an reinen Seifen und Bestimmung der C.M.C. der verwendeten Seifen S. 6
3.2 Erläuterungen zum Auftragungsmodus der verwendet wurde, um die Leitfähigkeitsmessungen an den Systemen Seife + Hexanol + H_2O darzustellen S. 11
3.3 Leitfähigkeitsmessungen am System Dodecylpyridiniumchlorid + Hexanol + H_2O. ($t = 25^\circ$) S. 12
3.4 Leitfähigkeitsmessungen am System Dodecylpyridiniumjodid + Hexanol + H_2O. ($t = 25^\circ$) S. 15
3.5 Leitfähigkeitsmessungen am System Dodecylpyridiniumjodid + Hexanol + H_2O. ($t = 50^\circ$) S. 17
3.6 Leitfähigkeitsmessungen am System Tetradecylpyridiniumjodid + Hexanol + H_2O. ($t = 50^\circ$) S. 20
3.7 Zusammenfassung und Vergleich der Befunde aus den Leitfähigkeitsmessungen S. 24

4. DISKUSSION S. 26

4.1 Bisherige Interpretation ähnlicher Befunde in der Literatur S. 26

4.2 Ablehnung dieser Interpretation für die vorliegenden Leitfähigkeitsmessungen S. 27

4.3 Einführung zweier Modelle die es gestatten, die hier erhobenen Befunde zu erklären S. 27

4.4 Erstes Modell S. 30

4.5 Zweites Modell S. 32

4.5.1 Oberflächenpotential der Mizelle und Adsorption von Gegenionen S. 32

4.5.2 Einfluß von Hexanol auf das Oberflächenpotential der Mizelle S. 34

4.5.3 Einfluß der Kettenlänge der Seife auf das Oberflächenpotential von Mizellen und auf die Freisetzung von Gegenionen durch Hexanol S. 36

4.5.4 Einfluß der Temperatur auf die Freisetzung von Gegenionen durch Hexanol S. 37

4.5.5 Einfluß der Ionenart auf die Freisetzung von Gegenionen durch Hexanol S. 38

4.56 Bemerkungen zum endgültigen Leitfähigkeitsabfall S. 38

5. ZUSAMMENFASSUNG S. 39

6. LITERATURVERZEICHNIS S. 41

1. EINLEITUNG

1.1 Definition von Seifen

Seifen sind Elektrolyte, deren An- oder Kation einen größeren organischen Rest tragen. Das den organischen Rest tragende Ion bezeichnet man als Seifenion, das andere als Gegenion.
Die Struktur des Seifenions mit dem hydrophoben, aliphatischen oder aromatischen Anteil einerseits, dem elektrisch geladenen, hydratisierten und hydrophilen Anteil des Seifenkopfes andererseits, bedingt die spezifischen Eigenschaften der Seife. Hierzu gehört das für andere Elektrolyte atypische Verhalten in wässriger Lösung.

1.2 Beschreibung von Seifenmizellen

Während in sehr verdünnten Lösungen Seifen wie normale Elektrolyte vollständig dissoziiert sind, kommt es bei Konzentrierung der Seifenlösung zu einer Zusammenlagerung der Seifenionen und Gegenionen, einem Vorgang, den man als Mizellenbildung bezeichnet. Die entstehenden Assoziate nennt man Mizellen, die Konzentration, bei der die Mizellenbildung stattfindet, kritische Mizellbildungskonzentration (C.M.C.).
Die einzelnen Seifenionen lagern sich zu solchen Mizellen so zusammen, daß die organischen Reste ins Mizellinnere zu liegen kommen, die Grenzschicht zur wässrigen Phase hingegen von den geladenen, hydrophilen Seifenköpfen gebildet wird.
Im Konzentrationsbereich dicht oberhalb der C.M.C. liegen die Mizellen in Kugelform vor. Konzentriert man die Lösung, so werden weitere Seifenionen in die Mizellen eingebaut. Die Mizellen wachsen zunächst bis die Kugeln etwa den Radius einer Kettenlänge erreicht haben, unter Beibehaltung der Kugelgestalt, um bei weiterer Konzentrationserhöhung Stäbchen- oder Plättchenform anzunehmen. (Tanford[1], Heckmann u. Götz[2], Heckmann[3])

Mit dem Wachstum der Mizellen kommt es zu einer Zunahme der Ladungsdichte auf der Mizelloberfläche. Das führt zu einer zunehmenden elektrostatischen Adsorption der zuvor frei in der wässrigen Phase vorliegenden Gegenionen an die Mizelle. Die Gegenionen bilden um die Mizelle eine Art Ionenwolke. Zur Ausbildung dieser diffusen Ionenschicht kommt es, wenn, entsprechend der Hartleyschen Auffassung[4], auf ein Gegenion in der Nähe der Mizelloberfläche die Felder mehrerer, der eng benachbarten, Seifenköpfe einwirken.

1.3 Wechselwirkung zwischen Alkohol und Seifenmizellen

Es interessiert nun die Frage: Was geschieht insbesondere mit der Gegenionwolke, wenn man die Seifenköpfe einer Mizelle auseinanderdrängt, z. B. durch eine Substanz, die parallel zu den Ketten der Seifenionen in die Mizelle eingebaut wird. Eine solche Substanz wäre z. B. ein längerkettiger Alkohol. Die polar unpolaren Alkoholmoleküle werden wie ein Seifenion von ihren hydratisierten Dipolgruppen mit einem Ende in der Mizelloberfläche festgehalten und zwängen sich mit ihren aliphatischen Ketten zwischen die Schwänze der benachbarten Seifenionen. Diese Art der Aufnahme einer Substanz in die Mizelle bezeichnet man als "Penetration." Hierbei sollte es zu einer Beschwerung und Volumenvergrößerung der Mizelle kommen. Die elektrostatische Anziehung der Gegenionen sollte auf Grund des Auseinanderweichens der Oberflächenladungen abnehmen, der Dissoziationsgrad der Mizelle also zunehmen.

1.4 Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Alkohol und Seifenmizellen durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit des Systems Seife + Alkohol + Wasser.

Mißt man die elektrische Leitfähigkeit einer mizellären Seifenlösung in Abhängigkeit von zugesetztem Alkohol, so sollte die Volumenvergrößerung und Beschwerung der Mizellen zu einer Leitfähigkeitserniedrigung führen, die Vergrößerung des Dissoziationsgrades zu einer Leitfähigkeitserhöhung. Da sicher nicht der gesamte zugesetzte Alkohol in die Mizelle penetriert, sondern teilweise in der wässrigen Phase gelöst bleibt, muß auch der Einfluß dieses Anteils auf die Leitfähigkeit des Systems berücksichtigt werden. (Heckmann[2])

1.5 Fragestellung der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Leitfähigkeitsmessungen an den Systemen

DODECYLPYRIDINIUMJODID + HEXANOL + H_2O

TETRADECYLPYRIDINIUMJODID + HEXANOL + H_2O

DODECYLPYRIDINIUMCHLORID + HEXANOL + H_2O

bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen durchgeführt, wobei die eigentliche Fragestellung lautete: Inwieweit beeinflußen Kettenlänge der Seife, Art des Gegenions und Temperatur der Lösung die Leitfähigkeit des Systems Seife + Alkohol + Wasser. Hierbei sollte insbesondere das Leitfähigkeitsminimum bei kleinen Alkoholzugaben und das Leitfähigkeitsmaximum bei größeren Alkoholzugaben in Abhängigkeit der oben angegebenen Parameter untersucht werden.

2. MATERIAL UND METHODIK

2.1 Präparation der verwendeten Seifen

Hexanol (purissimum) wurde von der Firma Fluka bezogen. Das benutzte Wasser wurde unmittelbar vor Gebrauch aus einer Quarzdoppeldestille gewonnen.
Dodecylpyridiniumchlorid und Tetradecylpyridiniumchlorid wurde aus 1 Chlordodecan (Fluka purissimum) mit einem Überschuß von spektralreinem Pyridin (Merck) hergestellt. Das entstandene Produkt wurde dreimal aus einer Mischung von Chloroform und Aethylacetat rekristallisiert.
Dodecylpyridiniumjodid und Tetradecylpyridiniumjodid wurden aus den entsprechenden Chloridlösungen durch wiederholte Fällung mit gesättigter Kaliumjodidlösung gewonnen. Das entstandene Präzipitat wurde zunächst aus warmem Wasser und anschließend dreimal aus Aethylacetat rekristallisiert.
Die Lösungen von Dodecylpyridiniumjodid und Tetradecylpyridiniumjodid enthielten Natriumthiosulfat in einer Endkonzentration von 3×10^{-5} Mol/l. Dadurch ließ sich die leicht stattfindende Oxidation des Jodids und des Dodecyl- bzw. Tetradecylpyridiniumions verhindern.

2.2 Beschreibung der Messmethode, die bei den Leitfähigkeitsmessungen zur Anwendung kam.

Alle Leitfähigkeitsmessungen wurden mit der Leitfähigkeitsmessbrücke HLR4 (Walisch u. Barthel[6,7]) der Firma Heraeus durchgeführt. Es handelt sich hierbei um eine mit Wechselspannung gespeiste modifizierte Wheatstone Brücke, deren Genauigkeit von der Herstellerfirma mit $\pm$ 0,05% angegeben wird. Als Meßzelle wurde die von der gleichen Firma angebotene Leitfähigkeitsmeßzelle HL40 (Walisch u. Barthel[6,7]) verwendet. Die Meßzelle arbeitet nach dem Tauchdurchflußprinzip.

Die Zellkonstante betrug 39,6 cm^{-1}.
Die Temperatur wurde über einen Außen-Thermostaten auf $\pm 10^{-2}$° konstant gehalten.

3. EIGENE ERGEBNISSE

3.1 Leitfähigkeitsmessungen an reinen Seifen und Bestimmung der C.M.C. der verwendeten Seifen.

Zunächst wurden die elektrischen Leitfähigkeiten der reinen Seifenlösungen gemessen. (Abb. 1-4)
In großer Verdünnung sind die Seifen vollständig dissoziiert, ihre Aequivalentleitfähigkeiten fallen beim Konzentrieren entsprechend dem Debye Hückelschen Gesetz ab bis zur Bildung von Mizellen, und bei weiterer Konzentrationssteigerung werden die Gegenionen aus der wässrigen Phase an die Mizellen adsorbiert. Das führt zu einem steilen Abfall der Aequivalentleitfähigkeit, in der Abbildung erkennbar an dem Knick in der Kurve. (Dowell u. Kraus[8])

Die hier gefundenen kritischen Konzentrationen sind für:

Dodecylpyridiniumjodid + H_2O gemessen bei 25°
$0{,}49 \times 10^{-2}$ Mol/l.

Dodecylpyridiniumjodid + H_2O gemessen bei 50°
$0{,}64 \times 10^{-2}$ Mol/l.

Dodecylpyridiniumchlorid + H_2O gemessen bei 25°
$1{,}69 \times 10^{-2}$ Mol/l.

Tetradecylpyridiniumjodid + H_2O gemessen bei 50°
$0{,}185 \times 10^{-2}$ Mol/l.

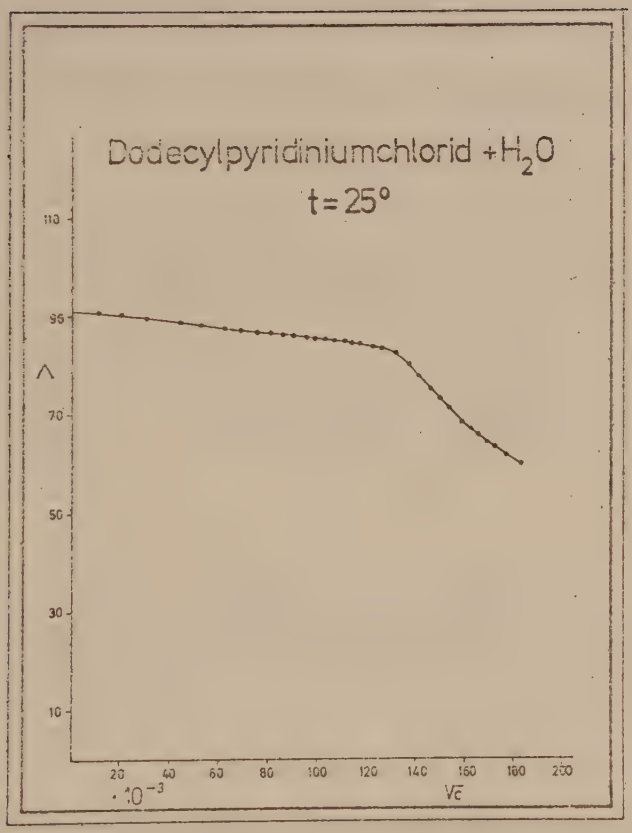

Abb. 1

Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration von Dodecylpyridiniumchlorid.

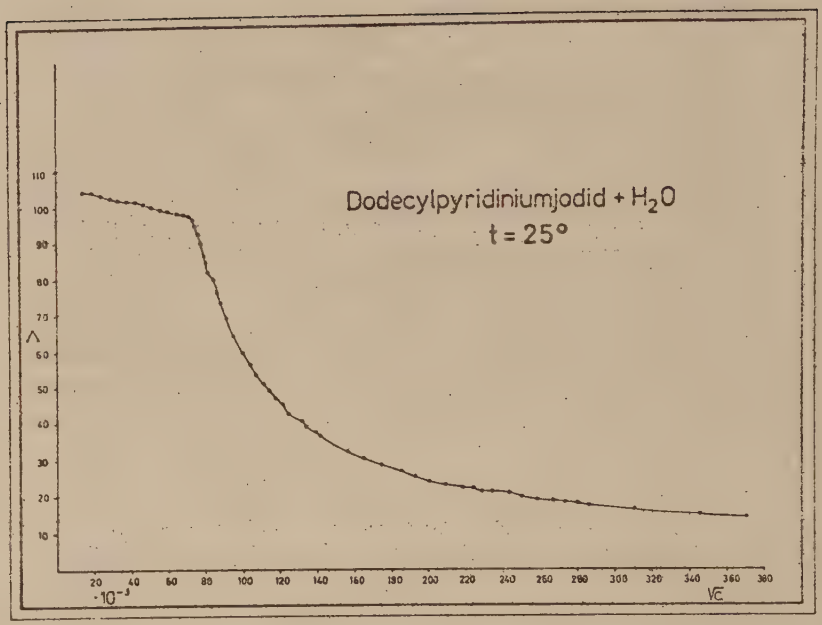

Abb. 2

Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration von Dodecylpyridiniumjodid.

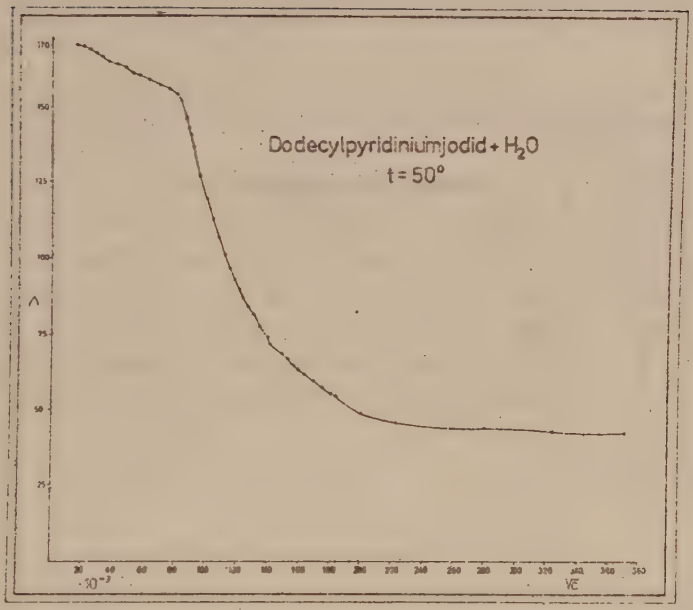

Abb. 3

Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration von Dodecylpyridiniumjodid.

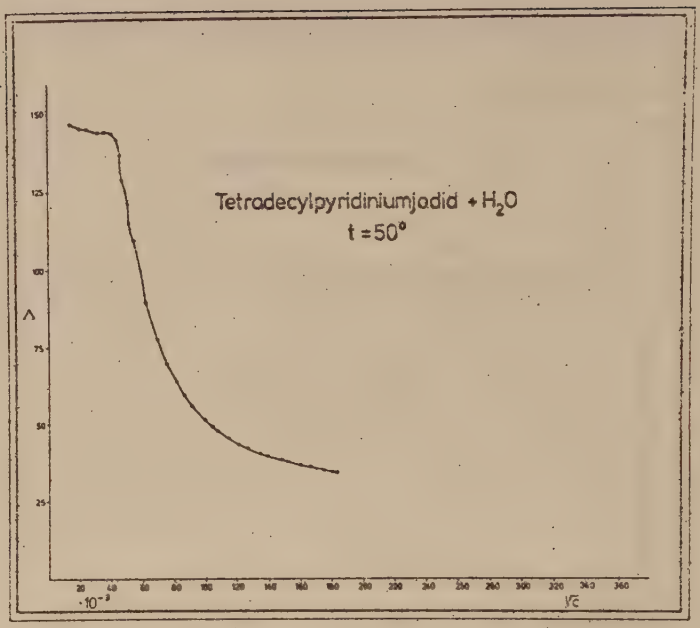

Abb. 4

Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration von Tetradecylpyridiniumjodid.

3.2 Erläuterungen zum Auftragungsmodus der Leitfähigkeitsmessungen an den Systemen Seife + Hexanol + H_2O.

Als Auftragungsart wurde eine der üblichen Darstellungen Aequivalentleitfähigkeit gegen Molverhältnis Alkohol/Seife gewählt.[9]
Das in dieser Arbeit zu untersuchende Leitfähigkeitsminimum bei Zugabe von kleineren Mengen Alkohol und der Wiederanstieg der Leitfähigkeit bei größeren Mengen an zugesetztem Alkohol wird bei Auftragung der Differenz der spezifischen Leitfähigkeit gegen Menge (ml/3ml Ansatz) an zugesetztem Alkohol besser sichtbar. Diese Darstellung kommt deshalb ebenfalls zur Anwendung.

3.3 Leitfähigkeitsmessungen am System Dodecylpyridiniumchlorid + Hexanol + H_2O

Die Messungen wurden bei 25° durchgeführt.
Betrachtet man das Leitfähigkeitsverhalten des Systems D P C L + HEXANOL + H_2O als Funktion der Alkoholkonzentration, so lassen sich drei Bereiche unterscheiden:

Bereich I	kleine Alkoholzugabe Es kommt zu einem Leitfähigkeitsabfall.
Bereich II	größere Alkoholzugabe Es kommt zu einem geringen Leitfähigkeitsanstieg.
Bereich III	weitere Alkoholzugabe Es kommt wieder zu einem Leitfähigkeitsabfall.

Wie Abbildung 5 und 6 zeigen, wird bei dem System D P C L + HEXANOL + H_2O mit steigender Seifenkonzentration der anfängliche Abfall der Leitfähigkeit geringer, während die anschließende Tendenz zur Leitfähigkeitserhöhung ausgeprägter erscheint. Der endgültige Abfall der Leitfähigkeit nimmt mit steigender Seifenkonzentration an Steilheit zu.

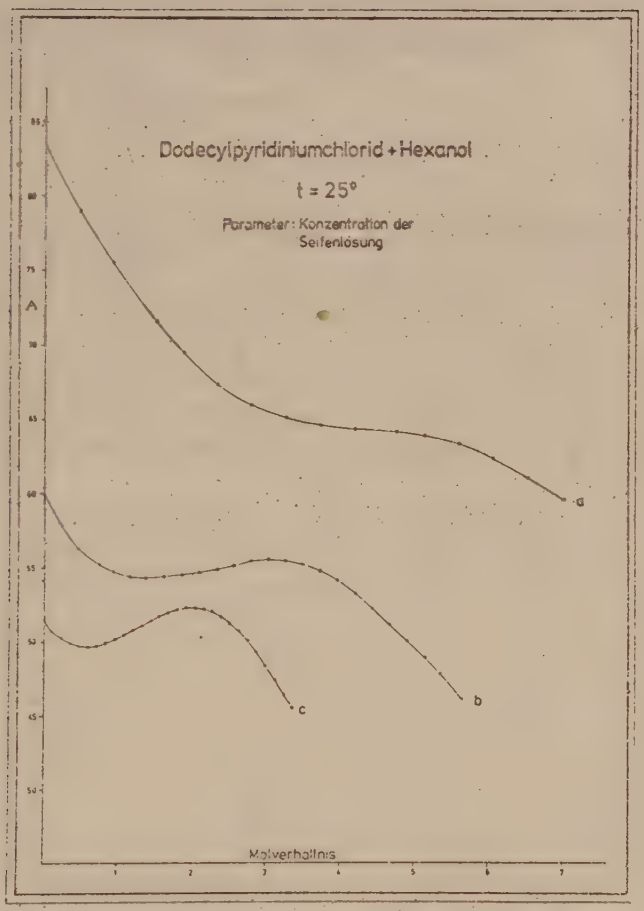

Abb. 5

Auftragungsmodus: Aequivalentleitfähigkeit/ Molverhältnis Alkohol/Seife

Konzentrationen der Seifenlösung:

a. $1{,}71 \cdot 10^{2}$ Mol/l b. $3{,}42 \cdot 10^{2}$ Mol/l c. $5{,}00 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

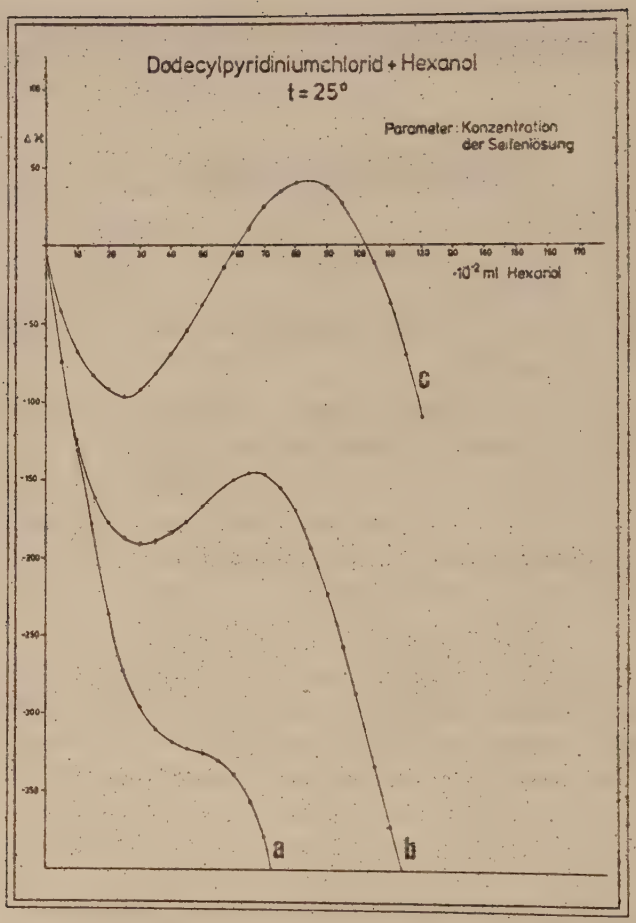

Abb. 6

Auftragungsmodus: Differenz der spez. Leitfähigkeit/ Menge an zugesetztem Hexanol.

Konzentrationen der Seifenlösung:

a. $1{,}71 \cdot 10^{-2}$ Mol/l b. $3{,}42 \cdot 10^{-2}$ Mol/l c. $5{,}00 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

3.4 Leitfähigkeitsmessungen am System Dodecylpyridiniumjodid + Hexanol + H_2O

Die Messungen wurden bei 25° durchgeführt.
Es kommt wie bei dem System D P C L + HEXANOL + H_2O bei kleinen Alkoholzugaben zu einem steilen Leitfähigkeitsabfall, in dem anschließenden Bereich zu einem geringen Leitfähigkeitsabfall, dem wieder ein steiler Leitfähigkeitsabfall folgt.
Im Unterschied zu dem System D P Cl + HEXANOL + H_2O ist die Tendenz zur Ausbildung einer Leitfähigkeitserhöhung geringer ausgeprägt. Es kommt erst bei höheren Seifenkonzentrationen zum Wiederanstieg der Leitfähigkeit.
Im Bereich des anfänglichen und endgültigen Leitfähigkeitsabfalls scheinen im Vergleich zu dem vorherigen System keine wesentlichen Unterschiede zu bestehen.

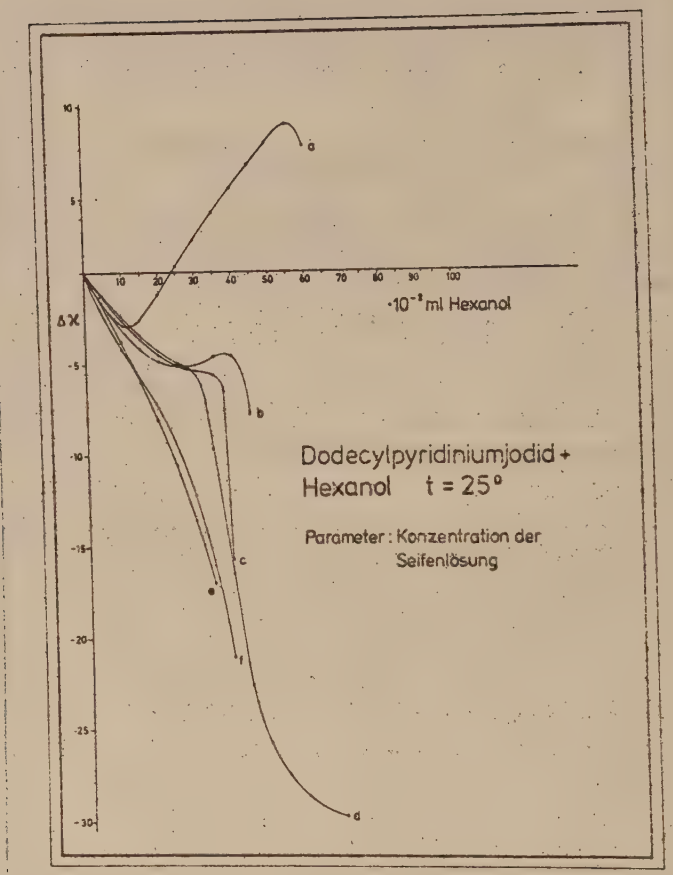

Abb. 7

Auftragungsmodus: Differenz der spez. Leitfähigkeit/Menge an zugesetztem Hexanol.
Konzentrationen der Seifenlösung

a. $10 \cdot 10^{-2}$ Mol/l b. $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l c. $4 \cdot 10^{-2}$
d. $3 \cdot 10^{-2}$ Mol/l e. $0{,}5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l f. $1 \cdot 10^{-2}$

3.5 Leitfähigkeitsmessungen am System Dodecylpyridiniumjodid + Hexanol + H_2O

Die Messungen wurden bei 50° durchgeführt.
Auch hier finden wir Leitfähigkeitserniedrigung bei kleinen Alkoholzugaben, Wiederanstieg der Leitfähigkeit bei größeren Alkoholzugaben und schließlich den steilen Leitfähigkeitsabfall. Auffallend ist, wenn wir die Messungen bei 25° und 50° vergleichen, die bei 50° sehr deutlich ausgeprägte Tendenz zur Leitfähigkeitserhöhung. Die beim System DPCL + HEXANOL + H_2O gefundene Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Seifenkonzentration ist auch bei DPI festzustellen, ist aber bei 50° wesentlich deutlicher als bei 25°, d. h. kleinere Erhöhungen der Seifenkonzentrationen führen zu einer stärkeren Ausprägung des Leitfähigkeitsmaximums.

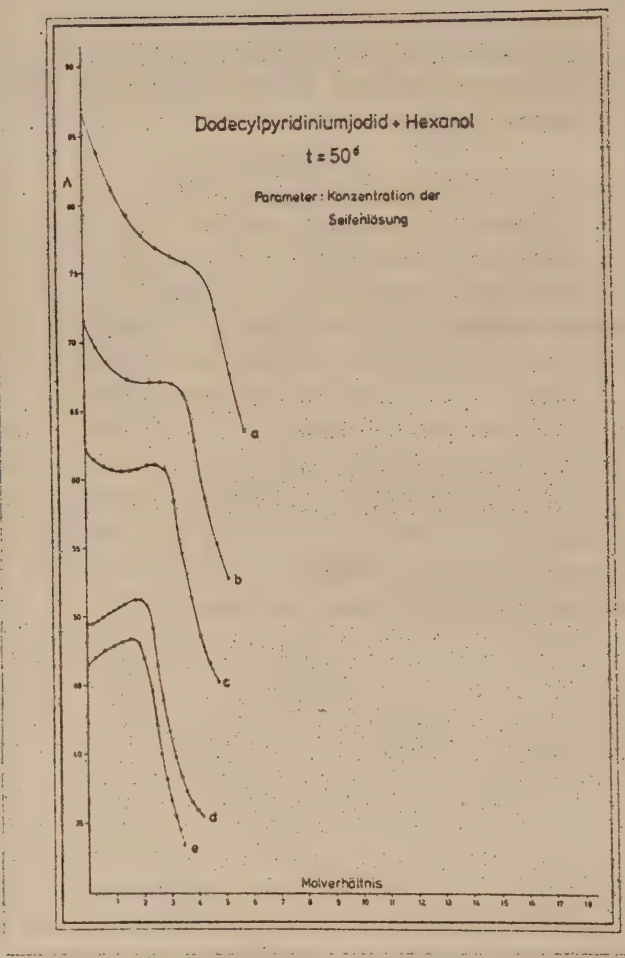

Abb. 8

Auftragungsmodus: Aequivalentleitfähigkeit/ Molverhältnis Alkohol/Seife.

Konzentrationen der Seifenlösung:

a. $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l b. $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l c. $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

d. $4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l e. $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

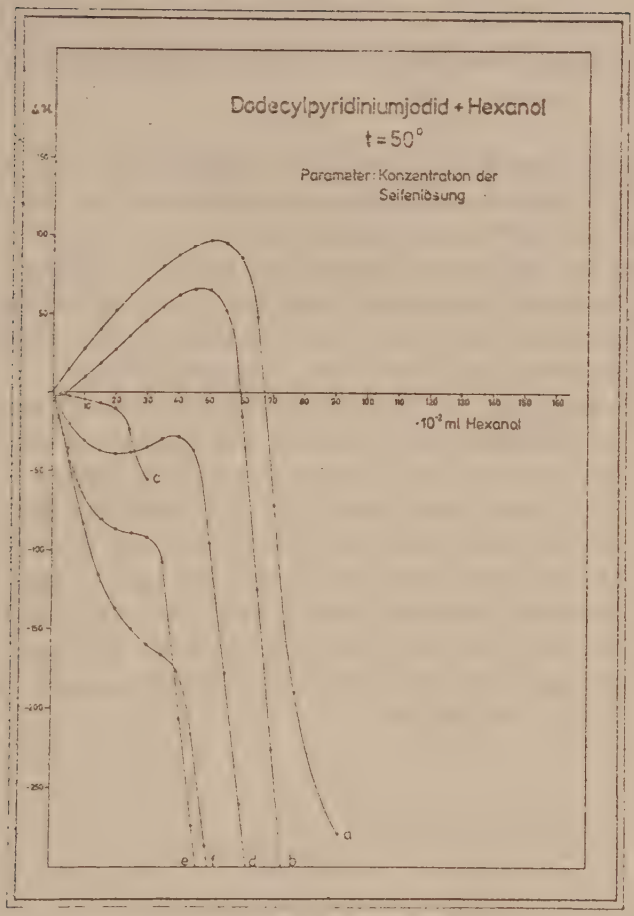

Abb. 9

Auftragungsmodus: Differenz der spez. Leitfähigkeit/ zugesetzte Menge an Hexanol.

Konzentrationen der Seifenlösung:

a. $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l b. $4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l c. $0{,}4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

d. $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l e. $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l f. $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

3.6 Leitfähigkeitsmessungen am System Tetradecylpyridiniumjodid + Hexanol + H_2O

Die Messungen wurden bei 50° durchgeführt.
Bei 25° konnten keine Messungen durchgeführt werden, da TPI bei 25° kaum löslich ist.
Die bisher gefundenen Abhängigkeiten der elektrischen Leitfähigkeit einerseits, von der Menge an zur Seifenlösung gegebenem Alkohol, zum anderen von der Seifenkonzentration sind auch hier festzustellen.
Zum endgültigen Leitfähigkeitsabfall kommt es erst bei höheren Seifenkonzentrationen. Bei kleineren Konzentrationen wird die Lösung vorher inhomogen.
Vergleicht man diese Messungen mit denen von DPI bei 50°, so erscheint hier die Ausbildung des anfänglichen Abfalls in der Leitfähigkeit weniger ausgeprägt, der Wiederanstieg hingegen deutlicher. Dies wird insbesondere deutlich, wenn man die Abstände zwischen den Seifenkonzentrationen, bei denen die Messungen vorgenommen wurden, betrachtet.

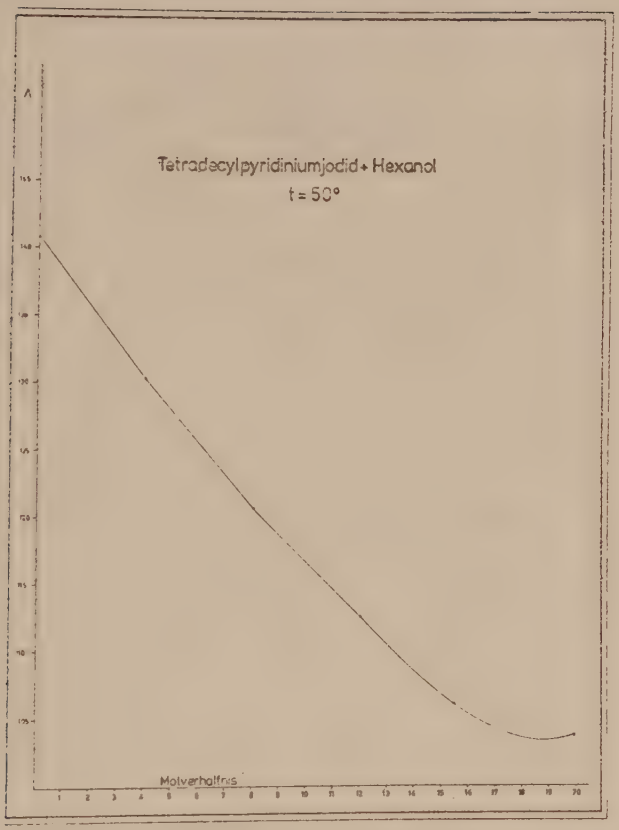

Abb. 10

Auftragungsmodus: Aequivalentleitfähigkeit/ Molverhältnis Alkohol/Seife.
Konzentration der Seifenlösung: 0,185 · 10^{-2} Moll/l

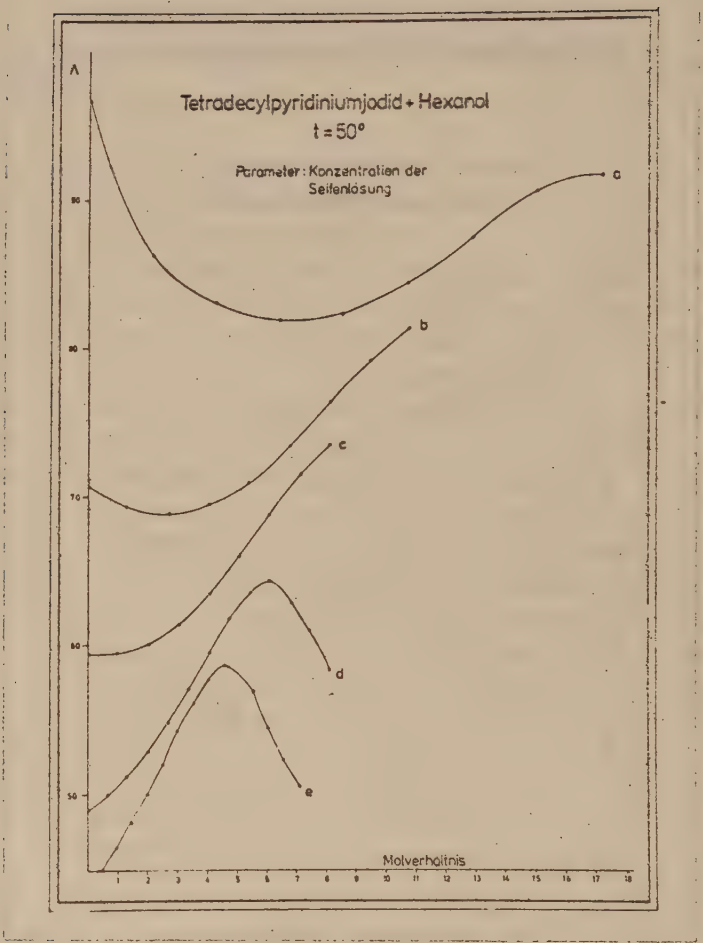

Abb. 11

Auftragungsmodus: Aequivalentleitfähigkeit/Molverhältnis Alkohol/Seife.

Konzentrationen der Seifenlösung:

a. $0{,}370 \cdot 10^{-2}$ Mol/l b. $0{,}555 \cdot 10^{-2}$ Mol/l c. $0{,}740 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

d. $1{,}110 \cdot 10^{-2}$ Mol/l e. $1{,}480 \cdot 10^{-2}$ Mol/l f.

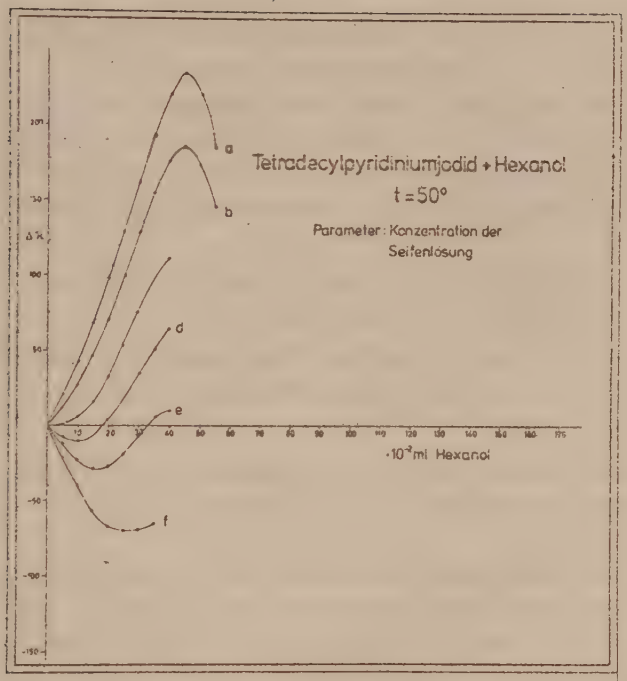

Abb. 12

Auftragungsmodus: Differenz der spez. Leitfähigkeit/Menge an zugesetztem Hexenol.

Konzentrationen der Seifenlösungen:

a. $1{,}480 \cdot 10^{-2}$ Mol/l b. $1{,}110 \cdot 10^{-2}$ Mol/l c. $0{,}740 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

d. $0{,}555 \cdot 10^{-2}$ Mol/l e. $0{,}370 \cdot 10^{-2}$ Mol/l f. $0{,}185 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

3.7 Zusammenfassung und Vergleich der Befunde aus den Leitfähigkeitsmessungen

Vergleicht man die vorangehenden Leitfähigkeitsmessungen, so läßt sich zusammenfassend feststellen:
Die Leitfähigkeit mizellärer Lösungen von DPCI, DPI und TPI ändert sich bei Zugabe von Hexanol. Abhängig von der zugesetzten Hexanolmenge lassen sich drei Bereiche unterschiedlicher Leitfähigkeitsveränderungen abgrenzen:

1. Kleine Hexanolzugaben verursachen einen Leitfähigkeitsabfall.
2. Größere Hexanolzugaben vermindern die Steilheit des Abfalls und rufen einen Wiederanstieg der Leitfähigkeit hervor.
3. Bei weiterer Zugabe von Hexanol kommt es zu einem abrupten Abfall der Leitfähigkeit des Systems.

In allen vorgenommenen Meßreihen taucht diese Dreiteilung mehr oder weniger deutlich auf.
Das Ausmaß des anfänglichen Leitfähigkeitsabfalls, des anschließenden Wiederanstiegs und des endgültigen Abfalls hängt von verschiedenen Faktoren ab:

1. Von der Konzentration der Seifenlösung

Mit steigender Seifenkonzentration nimmt die Steilheit des anfänglichen Leitfähigkeitsabfalls ab, der Wiederanstieg der Leitfähigkeit beginnt bei kleineren Hexanolzugaben und wird gleichzeitig steiler, so daß es bei höheren Seifenkonzentrationen teilweise überhaupt nicht mehr zur Ausprägung des anfänglichen Leitfähigkeitsminimums kommt. Dieses anscheinend gesetzmäßige Verhalten gilt nur in einem gewissen Konzentrationsbereich von der CMC ab aufwärts. Bei weiterer Erhöhung der Seifenkonzentration nimmt die Steilheit des Leit-

fähigkeitsanstiegs wieder ab. Das anfängliche Minimum taucht wieder auf.

2. Von der Kettenlänge der Seife

Vergleicht man Leitfähigkeitsmessungen, die bei DPI und TPI bei einer Temperatur von 50° durchgeführt wurden, so zeigt sich bei sich entsprechenden Konzentrationen (sei es nun bezogen auf die CMC oder handele es sich um Absolutkonzentrationen), daß es durch Verlängerung der aliphatischen Seifenkette zu einem Kleinerwerden oder Verschwinden des anfänglichen Leitfähigkeitsminimums kommt, während der anschließende Leitfähigkeitsanstieg deutlicher ausgeprägt erscheint.

3. Von der Temperatur des Systems

Der Vergleich der Leitfähigkeitsmessungen, die bei DPI bei Temperaturen von 25° und 50° durchgeführt wurden, macht deutlich, daß bei vergleichbaren Konzentrationen die Temperaturerhöhung zu einem Kleinerwerden oder Verschwinden des anfänglichen Leitfähigkeitsminimums und Steilerwerden des Leitfähigkeitsanstiegs führt.

4. Von der Art der Gegenionen

Tauscht man bei DPI das Iodidion gegen ein Chloridion aus, so kommt es bei Hexanolzugabe nach Durchlaufen eines Minimums zu einem sehr deutlichen Leitfähigkeitsanstieg. DPI zeigt bei 25° kaum eine Erhöhung der Leitfähigkeit.

4. Diskussion

4.1 Bisherige Interpretation ähnlicher Befunde in der Literatur.

Leitfähigkeitsuntersuchungen an Systemen Seife + Alkohol + Wasser wurden schon früher durchgeführt. Dabei wurden auch die in dieser Arbeit untersuchten Leitfähigkeitserniedrigungen bei Zusatz von kleinen Alkoholmengen und Leitfähigkeitserhöhungen bei Zusatz von größeren Alkoholmengen gefunden.(Heckmann[3]) Braun, Grieger, Kraus[10])

Die Interpretation solcher Befunde (Heckmann[3]) ging von Befunden von Braun, Grieger, Kraus und Evens[10]) aus, die zeigen konnten, daß bestimmte Seifen,wie, Octadecylpyridiniumjodat im Konzentrationsbereich der CMC ein Leitfähigkeitsmaximum aufweisen,das Λ_∞ überragt.

Von Heckmann wurde vorgeschlagen,dieses Maximum durch die Existenz von schnellen Ionenmizellen zu erklären und gezeigt, daß ein solches Λ_∞ übersteigendes Maximum bei bestimmten Seifen wie Natriumcetylsulfat durch Einbau von Hexanol in die Mizellen provoziert werden kann. Es wurde ebenfalls erläutert, wie Hexanol die Existenzbedingungen schneller Ionenmizellen verbessert,bzw. bei Seifen wie Natriumcetylsulfat erst ermöglicht.

4.2 Ablehnung dieser Interpretation für die vorliegenden Leitfähigkeitsmessungen.

Eine Übertragung dieser Interpretation auf die hier vorliegenden Ergebnisse ist nicht möglich, weil einerseits der Leitfähigkeitsanstieg auf Alkoholeinbau in die Mizelle mit steigender Seifenkonzentration immer ausgeprägter wird., zum anderen, weil der Leitfähigkeitsanstieg auf Zusatz von Hexanol bei Dodecylpyridiniumjodid und Dodecylpyridiniumchlorid erst bei Konzentrationen beginnt, die beträchtlich oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentrationen der entsprechenden Seifen liegen.

4.3 Einführung zweier Modelle,die es gestatten die hier erhobenen Befunde zu erklären.

Im folgenden sollen deshalb zwei Modelle vorgeschlagen werden, die es gestatten,die erhobenen Befunde bei den Leitfähigkeitsmessungen qualitativ zu deuten.
Beide Modelle gehen davon aus, daß Hexanol eine Abdissoziation von Gegenionen, die an die Mizelle adsorbiert waren,bewirkt und daß in der Abdissoziation von Gegenionen die Ursache der Leitfähigkeitserhöhung zu suchen ist. Diskutiert werden soll nun, wie die Parameter Kettenlänge der Seife, Konzentration der Seife, Temperaturerhöhung der Lösung und Art des Gegenions, die Abdissoziation von Gegenionen und damit die Erhöhung der Leitfähigkeit des Systems beeinflußen.
Hierbei wird das erste Modell nur grob skizziert, während im zweiten Modell die hier erhobenen Befunde im einzelnen diskutiert werden.
Direkte Hinweise, daß eine Freisetzung von Gegenionen Ursache der Leitfähigkeitserhöhung ist, erhielten wir[11])

aus Messungen von Absorptionsänderungen der Charge-Transfer Banden von Tetradecylpyridiniumjodid und Dodecylpyridiniumjodid auf Zusatz von Hexanol. Alkylpyridiniumjodide und -bromide bilden Charge-Transferkomplexe mit einer breiten Absorptionsbande zwischen 29o und 33o nm. Die Dissoziation der Komplexe kann man am Verschwinden der Absorptionsbande verfolgen. Jedoch ist die quantitative Auswertung solcher Spektren schwierig. (Heckmann[12], Ray und Mukerjee[13, 14], Harkins[15])
Hier soll auch nur gezeigt werden, daß die Abnahme der Extinktion bei 31o nm auf Zugabe von Hexanol mit einer Zunahme der Leitfähigkeit korreliert ist wie sich aus einem Vergleich der Abb. 12 und Abb. 13 ergibt.

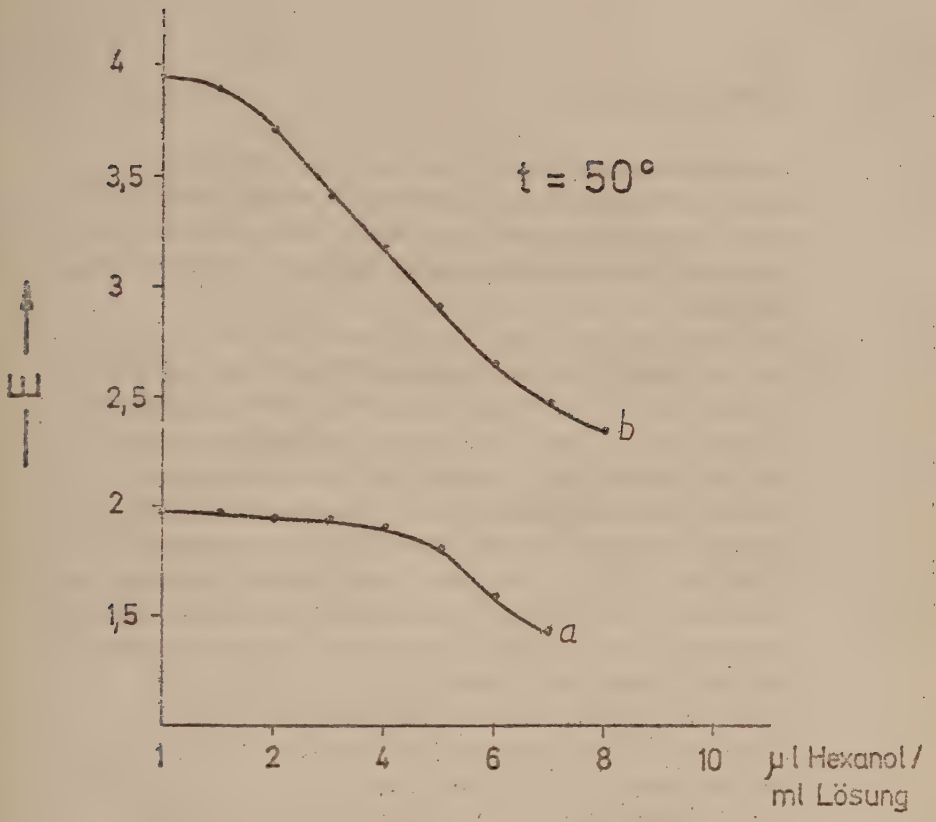

Abb. 13

Einfluß von Hexanol auf die Extinktion von Tetradecyl-pyridiniumjodidmizellen.
Konzentration der Seifenlösung:
Korvea 0.37 • 10^2 Mol/l
Korveb 0.55 • 10^2 Mol/l

4.4 Erstes Modell

Eingangs wurde erwähnt, daß es oberhalb der CMC zu einer zunehmenden Adsorption der Gegenionen an die Mizelloberfläche kommt und somit mit steigender Seifenkonzentration der Dissoziationsgrad der Seifenlösung abnimmt.

Geht man von der simplifizierenden Vorstellung aus, daß die Gegenionen, die an die Mizelle adsorbiert werden, diese nicht als diffuse Ionenwolke umgeben, sondern in der gleichen Schicht gebunden werden, in der die Seifenköpfe liegen, und betrachtet man die gesamte Ladung der Mizelle als gleichmäßig über die Oberfläche verteilt, so kann man für das Oberflächenpotential $\frac{Q}{4\varepsilon r\pi}$ ansetzen, wobei Q der Bruttoladung entspricht, das ist die Differenz zwischen Anzahl der Seifenköpfe und Anzahl der adsorbierten Gegenionen auf der Mizelloberfläche.

ε ist die Dielektrizitätskonstante der wässrigen Phase und r der Radius der Mizelle.

Das bedeutet, je mehr Gegenionen an die Mizelloberfläche adsorbiert werden, desto geringer ist das Oberflächenpotential der Mizelle und dieses wird 0, wenn alle Seifenköpfe ein Gegenion adsorbiert haben.

Auf Grund ihrer kinetischen Energie können Gegenionen die Mizelloberfläche verlassen und in die wässrige Phase gehen.

Im Dissoziationsgleichgewicht ist die kinetische Energie eines Gegenions gerade eben so groß, wie die elektrostatische Energie, die es an der Mizelloberfläche hält.

Für diesen Gleichgewichtszustand nehmen wir die Gültigkeit der Gleichung nach Nernst

$E\,n\,F = R\,T \ln \frac{c_1}{c_2}$ an.

Hierbei ist E = elektrisches Potential der Mizelloberfläche
n = 1
F = Faraday Konstante
R = allgemeine Gaskonstante
T = absolute Temperatur
C_1 = Konzentration der an der Mizelloberfläche adsorbierten Gegenionen
C_2 = Konzentration der freien Gegenionen

Der Ausdruck E n F gibt die Differenz der elektrostatischen Energie eines Gegenions an der Mizelloberfläche und in der wässrigen Phase an, während $R\,T\,\ln\frac{C_1}{C_2}$ die Konzentrationsarbeit angibt, die notwendig ist, um ein Ion aus der wässrigen Phase an die Mizelloberfläche zu bringen.
Setzt man das Potential der Außenlösung = 0, so gilt für das Dissoziationsgleichgewicht

$$\frac{Q\,n\,F}{4\,\varepsilon r\,\pi} = R\,T\,\ln\frac{C_1}{C_2} \qquad Q = \frac{4\,\varepsilon r\,\pi\,R\,T\,\ln\frac{C_1}{C_2}}{n\,F}$$

Bei Außerachtlassung der Theorie von Debye, Hückel und Onsager ist der Dissoziationsgrad der Aequivalentleitfähigkeit proportional. Das gleiche gilt für die spezifische Leitfähigkeit, wenn die Konzentration des Elektrolyten, in diesem Fall der Seife, konstant ist. Das eben vorgeschlagene Modell zeigt nun, wie Radius und Temperaturänderung sich auf das Dissoziationsgleichgewicht von Mizellen und damit auf die Leitfähigkeit wässriger mizellärer Lösungen auswirken können. Mit Temperaturerhöhung steigt die Konzentrationsarbeit, die notwendig ist, um ein Gegenion aus der wässrigen Phase an die Mizelloberfläche zu bringen. Hierdurch wird der Dissoziationsgrad der Mizellen erhöht und damit steigt die Leitfähigkeit.

Mit Vergrößerung des Mizellradius kommt es bei gleichgleibender Oberflächenladung zum Absinken des Oberflächenpotentials und damit zum Ansteigen des Dissoziationsgrades der Mizellen.
Faßt man die Alkoholpenetration in die Mizelle als Radiusvergrößerung auf, so läßt sich ein Anstieg der Aequivalentleitfähigkeit nach diesem Modell verstehen. Ebenso läßt sich verstehen, daß dieser Effekt bei höherer Temperatur auf Grund der höheren kinetischen Energie der Gegenionen verstärkt auftritt.

4.5 Zweites Modell

Zu einer genaueren qualitativen Deutung der Leitfähigkeitsmessungen kann man kommen, wenn man statt einer verschmierten, eine diskrete Oberflächenladungsverteilung der Mizelle annimmt.

4.5.1 Oberflächenpotential der Mizelle und Adsorption von Gegenionen

Mc Dowell und Kraus[8)] spalteten die elektrostatische Anziehung, die zwischen Mizellen und Gegenionen herrscht, auf in eine Komponente zwischen Gegenion und einzelnem Seifenion und eine Komponente zwischen Gegenion und Gesamtmizelle.
Ist die Oberflächenladungsdichte der Mizelle gering, d. h. sind die geladenen Seifenköpfe auf der Mizelle weit voneinander entfernt, so wirken auf ein Gegenion in der Nähe der Mizelloberfläche im wesentlichen nur die Felder der einzelnen Seifenionen. Die zu den Ladungen der Seifenköpfe gehörigen Potentiale fallen proportional zur Entfernung von diesen Ladungen ab. Diese Potentiale addieren sich skalar. Ist die Entfernung zwischen den Ladungen groß, so kommt es an

keiner Stelle der Mizelloberfläche durch diese Summation zu einem nennenswerten Potentialzuwachs.
Je näher die Seifenköpfe auf der Mizelloberfläche aber aneinanderrücken, desto höher werden die einzelnen Potentialanteile in jedem Punkt der Oberfläche und desto größer wird das sich hieraus additiv zusammensetzende Gesamtpotential in den einzelnen Punkten der Mizelloberfläche. Es kommt so mit der Verdichtung der Oberflächenladung zunächst an diskreten Punkten der Mizelloberfläche, mit zunehmender Ladungsdichte an der gesamten Oberfläche, zu Potentialen, die höher sind als die Potentiale der einzelnen Seifenköpfe. Ist die Oberflächenladung der Mizelle schließlich so dicht, daß man sie idealisiert als gleichmäßig über die Oberfläche verteilt betrachten kann, so gilt für das Oberflächenpotential $\frac{Q}{4\varepsilon r\pi}$, wobei Q der Anzahl der Seifenmoleküle pro Mizelle, ε der Dielektrizitätskonstanten der wässrigen Phase und r dem Mizellradius entspricht.
In diesem durch Summation der Einzelpotentiale entstehenden und mit zunehmender Oberflächenladungsdichte schnell wachsenden Oberflächenpotential der Mizelle liegt wohl der wesentliche Grund für die mit Mizellbildung und Mizellwachstum einhergehende Adsorption von Gegenionen an der Mizelle.
Daß die Oberflächenladungsdichte mit wachsender Seifenkonzentration zunimmt, wurde schon eingangs erwähnt und ist eine Folge der mit der Konzentration steigenden Anzahl der Seifenionen, pro Mizelle (da die Oberflächenladungen linear mit der Anzahl der Seifenionen, die Oberfläche der Mizelle jedoch langsamer zunimmt).

4.5.2 Einfluß von Hexanol auf das Oberflächenpotential der Mizelle.

Was geschieht, wenn Hexanol in die Mizelle penetriert? Ist die Oberflächenladungsdichte gering, so wirken auf die Gegenionen die weitgehend getrennten Felder der einzelnen Seifenionen. Durch den Einbau von Hexanol in die Mizelle sollte sich hieran nichts ändern. Je mehr es aber durch das Aneinanderrücken der Seifenköpfe zur Ausbildung des Summationspotentials kommt, desto mehr sollte das Auseinanderdrängen der Seifenköpfe wieder zur Abschwächung dieses Gesamtpotentials führen. Nimmt man einmal an, die OH-Gruppen des Hexanols seien für das Auseinanderdrängen der Seifenköpfe verantwortlich, so kann man sich vorstellen, daß bei weit auseinander sitzenden Ladungen auf der Mizelloberfläche nicht gleich das erste Hexanolmolekül, das in die Mizelle penetriert, die Ladungen auseinanderdrängen kann, sondern daß hierzu mehrere Hexanolmoleküle notwendig sind, je nachdem, wieweit die Ladungen auseinandersitzen.
Betrachtet man noch einmal einen Punkt an der Mizelloberfläche und bedenkt, daß sich das Potential in diesem Punkt additiv aus den Einzelpotentialen sämtlicher Ladungen auf der Mizelloberfläche zusammensetzt und daß sich die Größe der Einzelpotentiale in diesem Punkt nach $\frac{Q}{4\varepsilon r\pi}$ ergibt aus der Distanz zwischen diesem Punkt und den Ladungen, so sieht man folgendes: Je größer der Radius der Mizelle ist, desto mehr wird das Potential in jedem Punkt der Oberfläche bestimmt von den Ladungen, die in unmittelbarer Umgebung dieses Punktes sitzen. Sieht man nun den Effekt des Hexanols in dem Auseinanderdrängen der Seifenköpfe durch die OH-Gruppe, so sollte die Wirkung bei Mizellen mit großem Radius größer sein als bei solchen mit kleinem Radius, (da die OH-Gruppe des Hexanols nur die unmittelbar benachbarten Seifenköpfe aus-

einanderrückt, nicht aber die entfernteren.)
Fassen wir dies noch einmal zusammen:
Der Einbau von Hexanol in eine Mizelle führt durch Auseinanderrücken der Seifenköpfe zur Herabsetzung des Oberflächenpotentials der Mizelle, wenn die Seifenköpfe auf der Oberfläche eng beieinandersitzen (da es nur dann zur Ausbildung des Summationspotentials kommt) und der Radius der Mizelle möglichst groß ist (da dann die Komponente des Oberflächenpotentials, die auf die entfernteren Seifenköpfe zurückzuführen ist und die durch den Hexanoleinbau nicht oder wenig beeinflußt wird, klein ist).
Daß die Oberflächenladungsdichte der Mizelle mit steigender Seifenkonzentration zunimmt, wurde bereits erläutert. Der Radius der Mizelle ändert sich gleichsinnig, da der Einbau weiterer Seifenmoleküle in die Mizelle eine Volumenzunahme und dementsprechend eine Radiusvergrößerung bedeutet. In Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit einer mizellären Seifenlösung bei Zugabe von Hexanol bedeuten diese Überlegungen:
Ist die Konzentration der Seifenlösung niedrig und damit die Oberflächenladungsdichte der Mizelle klein, so kommt es durch den Alkoholeinbau nur zu einer Beschwerung der Mizelle und damit zum Abfall der Leitfähigkeit. Steigt bei zunehmender Konzentration der Seifenlösung durch wachsende Anzahl der Seifenionen pro Mizelle die Oberflächenladungsdichte, so wird das durch das Aneinanderrücken der Seifenköpfe entstehende höhere Potential wieder verringert oder zum Verschwinden gebracht und Gegenionen, die infolge dieses Summationspotentials adsorbiert wurden, werden wieder frei. Sind hierbei die Seifenköpfe noch relativ weit voneinander entfernt (führt aber immerhin die Überlagerung der Potentiale schon zu einem Potentialzuwachs), so bewirkt erst das dritte oder vierte Hexanolmolekül, das sich zwischen die

Seifenköpfe schiebt, ein Auseinanderrücken der Köpfe und damit einen Potentialabfall und Freiwerden von Gegenionen. So kommt es hier beim Einbau geringer Hexanolmengen in die Mizellen noch durch Beschwerung der Mizellen zum Leitfähigkeitsabfall, während bei größeren Hexanolmengen die Gegenionenbefreiung beginnt, und es kommt, wenn dieser Effekt überwiegt, zum Wiederanstieg der Leitfähigkeit. Konzentriert man die Seifenlösung noch weiter und wächst damit Oberflächenladungsdichte und Radius der Mizelle, so kommt es schon beim Einbau kleiner Hexanolmengen zu einem steilen Abfall des Potentials und dementsprechend durch Gegenionenbefreiung zum sofortigen und steilen Leitfähigkeitsanstieg.

4.5.3 Einfluß der Kettenlänge der Seife auf das Oberflächenpotential von Mizellen und auf die Freisetzung von Gegenionen durch Hexanol.

Die Leitfähigkeitsmessungen zeigten, daß die Verlängerung der aliphatischen Kette der Seife um $2CH_2$-Gruppen ein Verschieben des Leitfähigkeitsanstiegs und ein mit steigender Seifenkonzentration schnelles Verschwinden des anfänglichen Leitfähigkeitsminimums bewirken, mit anderen Worten: das Freiwerden von Gegenionen bei Penetration von Hexanol wird durch Vergrößern des aliphatischen Anteils des Seifenions erleichtert.
Je größer dieser hydrophobe Anteil einer Seife ist, desto ausgeprägter ist ihre Mizellierungstendenz. Das kommt z. B. durch das Verschieben der CMC zu kleineren Konzentrationen hin zum Ausdruck. Wir können nun vermuten, daß diese höhere Neigung zur Mizellbildung auch in einem mit zunehmender Seifenkonzentration schnelleren Wachstum der Mizelle,

d. h. einer schnelleren Zunahme der Zahl von Seifenionen pro Mizelle, ihren Ausdruck findet. Das würde bedeuten: schnelle Zunahme der Oberflächenladungsdichte und im Vergleich zu Seifen kürzerer Kettenlänge Vergrößerung des Mizellradius. Das sind die Faktoren, die die Gegenionenbefreiung durch Hexanol ermöglichen und begünstigen, einmal Ausbildung des Summationspotentials, zum andern Abhängigkeit des Summationspotentials von den Ladungen, die durch ein Hexanolmolekül auseinandergerückt werden.

4.5.4 Einfluß der Temperatur auf die Freisetzung von Gegenionen durch Hexanol.

Das bisher in den Mittelpunkt gerückte Verhalten des Oberflächenpotentials der von Gegenionen entblößt gedachten Mizelle, ist sicher eine wesentliche Größe hinsichtlich der Ausbildung einer Gegenionenwolke um die Mizelle. Daneben sind noch andere Faktoren von Bedeutung, die im Sinne einer Schwächung oder Stärkung der Gegenionenbindung an die Mizelle wirken können. Dabei ist zu erwarten, daß die Faktoren, die die Bindung zwischen Mizelle und Gegenionen schwächen, das Freiwerden von Gegenionen beim Einbau von Hexanol in die Mizelle erleichtern.
So wäre der Einfluß der Temperaturerhöhung zu deuten. Bei höherer Temperatur werden die Gegenionen auf Grund ihrer höheren Bewegungsenergie weniger stark in Nähe der Mizelloberfläche festgehalten als bei niedrigerer Temperatur, während die Mizellbildung offensichtlich, wie die geringe Verschiebung der CMC zeigt, relativ temperaturunabhängig ist.

4.5.5 Einfluß der Ionenart auf die Freisetzung von Gegenionen durch Hexanol.

Nach Hofmeister werden verschiedene Ionen verschieden stark an eine geladene Grenzfläche gebunden, so daß sich entsprechend der unterschiedlichen Bindung eine Ionenreihe aufstellen läßt. Ersetzt man entsprechend dieser Reihe ein Ion wie J^-, das stark gebunden wird, durch eines, das schwächer gebunden wird z. B. CL^-, so sollte der Effekt bei Hexanolzugabe dem einer Temperaturerhöhung entsprechen.

Die in den Leitfähigkeitsmessungen erhobenen Befunde- was das anfängliche Leitfähigkeitsminimum und den Wiederanstieg der Leitfähigkeit betrifft - finden so ihre qualitative Deutung.

4.5.6 Bemerkungen zum endgültigen Leitfähigkeitsabfall.

Die bisherige Interpretation der Messungsergebnisse macht keine Aussage über den endgültigen Leitfähigkeitsabfall. Dieser erfolgt so plötzlich und ist so steil, daß sich die Vermutung aufdrängt, es erfolge hier eine Änderung des Systems. Die Lösung bleibt auch nach diesem Umschlagspunkt der Leitfähigkeit bei weiterer Zugabe von Hexanol makroskopisch homogen. Weitere Untersuchungen wurden hier nicht durchgeführt, so daß die Fragestellung offen bleiben muß.

5. ZUSAMMENFASSUNG

Zunächst wurden die kritischen Mizellbildungskonzentrationen der Seifen Dodecylpyridiniumchlorid
Dodecylpyridiniumjodid
und Tetradecylpyridiniumjodid
bestimmt und anschließend Leitfähigkeitsmessungen an den Systemen

Dodecylpyridiniumchlorid + Hexanol + H_2O
Dodecylpyridiniumjodid + Hexanol + H_2O
und Tetradecylpyridiniumjodid + Hexanol + H_2O

durchgeführt.

Bei diesen Systemen ließ sich feststellen, daß kleine Hexanolkonzentrationen zu einem Leitfähigkeitsabfall führten, größere Hexanolzugaben wieder zu einem Leitfähigkeitsanstieg führten, und es bei noch höheren Hexanolkonzentrationen wieder zu einem Leitfähigkeitsabfall kam.
Dieser schon bekannte Einfluß von Hexanol auf das Leitfähigkeitsverhalten mizellärer Seifenlösungen wurde näher untersucht und in Abhängigkeit zu den Größen Konzentration der Seife, Kettenlänge der Seife, Temperatur des Systems und Art der Gegenionen betrachtet. Hierbei ergab sich, daß sich durch Konzentrationserhöhung der Seife, Kettenverlängerung der Seife, Temperaturerhöhung der Lösung und Schwächung der Gegenionenbindung an die Mizelle, das anfängliche Leitfähigkeitsminimum zum Verschwinden bringen ließ und der anschließende Leitfähigkeitsanstieg steiler wurde.
Die in der Fachliteratur bisher vorliegende Interpretation des Leitfähigkeitsverhaltens von Systemen Seife + Alkohol + Wasser stehen mit diesen Befunden nicht im Einklang.
Es wurde deshalb eine neue Hypothese entwickelt, die besagt, daß Hexanolpenetration nur in Mizellen höherer Oberflächenladungsdichte zur Abdissoziation von Gegenionen führt und so die Leitfähigkeit erhöht wird, während in Mizellen mit niedriger Oberflächenladungsdichte die Penetration von

Hexanol in die Mizellen nur zu einer Beschwerung der Mizellen und damit zu einer Erniedrigung der Leitfähigkeit führt. Anhand dieser Hypothese konnten die einzelnen erhobenen Befunde befriedigend interpretiert werden.

6. LITERATURVERZEICHNIS

1. TANFORD C. — Micelle shape and size. J. Phys. Chem. 76, (1972): 3020-4

2. HECKMANN K. und GÖTZ K. G. — Die Bestimmung der Form gelöster Polyionen aus dem Leitfähigkeitsanisotropieeffekt. Z. f. Elektrochemie 62, (1958): 281-88

3. HECKMANN K. — Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit in bewegten Seifensolen. Z. f. Phys. Chem. 9, (1956): 318-37

4. HARTLEY G. S. — Aequous Solutions of Parrafin chain salts. Paris 1936

5. HECKMANN K. — Leitfähigkeitsmessungen und Aktivitätsbestimmungen an Seifen. Kolloidzeitschrift 136, (1954): 67-73

6. WALISCH W. und BARTHEL J. — Exact measurement of small electrolyte resistances with the phase shift method by using a new dipping cell. Z. Phys. Chem. 34, (1962): 38-50

7. WALISCH W.
und BARTHEL J.
Exact measurement of small electrolyte resistances with the phase shift method by using a new immersion cell.
Z. Phys Chem. 39, (1963): 235-40

8. Mc. DOWELL
und C. KRAUS
Properties of Electrolytic Solutions.Effect of Substituent Groups on the Properties of Long Chain Jons.
J. Amer. Chem. Soc. 73, (1951): 2173-6

9. A.S.C.LAWRENCE
und J. T. PEARSON
Electric properties of soap + water + amphipile systems
Trans. Faraday Soc. 63, 495-504 (1967)

10. G. BROWN
P. GRIEGER
C. KRAUS
Effect of Addition Agents on Long Chain Salt Conductance.
J. Amer. Chem. Soc. 71, (1949): 95-101

11. HECKMANN K.
und LICHTENBERGER F.
Unveröffentlicht

12. HECKMANN K.
Counterion Binding in Micellar Solutions of 1 n Dodecyl-pyridiniumjodide
Chemistry, Physics and Applicatio of Surface Active Substances VII 1964

13. A. RAY
und P. MUKERJEE
Some Aspects of Interionic Charge Transfer Interactions of Alkylpyridinium Jons in Jon Peirs and Micelles
J. Phys. Chem. 70, (1966): 2138-2143

14. P. MUKERJEE
und A. RAY
Charge Transfer Interactions and the Polarity at the Surface of Micelles of Long Chain Pyridinium Jodides.
J. Phys. Chem. 70, (1966): 2144-2149

15. HARKINS E.
Effect of micelle formation on the absorption spectra of dodecylpyridiniumjodide.
Journal of Colloid Science 6, (1951): 577-83

LEBENSLAUF

Ich wurde am 12. 4. 1944 als erster Sohn des Regierungsveterinärdirektors Dr. Fritz Lichtenberger und seiner Frau Grete, geb. Plamböck in Birkenfeld geboren. Nach Besuch der Volksschule in Tholey und Merzig besuchte ich ab 1954 das Realgymnasium in Merzig, wo ich 1963 die Reifeprüfung ablegte. Anschließend begann ich in Marburg Medizin zu studieren und setzte ab 1966 mein Studium in Homburg fort, wo ich das Studium im Januar 1970 mit dem Staatsexamen abschloß.

Nach einjähriger Tätigkeit als wissenschaftlicher Assistent am II. physiologischen Institut in Homburg, absolvierte ich meine Medizinalassistentenzeit an der Chirurgischen und I. Medizinischen Klinik in Homburg.

Seit Oktober 1971 bin ich als wissenschaftlicher Assistent im Physiologisch- chemischen Institut in Homburg beschäftigt.

Abschließend möchte ich Herrn Prof. Dr. Heckmann für die Überlassung des Themas dieser Arbeit und die Unterstützung, die er mir bei der Einarbeitung in die naturwissenschaftliche Arbeits- und Denkmethodik gewährte, meinen besonderen Dank aussprechen.